

DERWENT-ACC-NO: 2002-419525

DERWENT-WEEK: 200272

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Piezoelectric group crystal film element for capacitor,
involves applying adhesive resin on crystal film,
hardening film by polymerization or cross-linking
process, and covering top of electrode by adhesive resin

PATENT-ASSIGNEE: UBE IND LTD[UBEI]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0156623 (May 26, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 2001338835 A	December 7, 2001	N/A
006 H01G 004/33		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2001338835A	N/A	2000JP-0156623
May 26, 2000		

INT-CL (IPC): C01G025/02, H01G004/12, H01G004/33, H01L021/822, H01L027/04, H01L041/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001338835A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A piezoelectric group crystal film is formed on a substrate comprising zirconium-titanium oxide, by hydrothermal crystallization method.

An adhesive resin which is the hydrophilic portion of the crystal film, is applied on the film, and the film is hardened by polymerization or cross-linking process, to form a thin film electrode. The top of the thin film electrode is covered by the adhesive resin.

DETAILED DESCRIPTION - A piezoelectric group crystal film is formed on a substrate comprising zirconium-titanium oxide ($\text{Pb}(\text{ZrxTi1-x})\text{O}_3$, (where 0 at most x at most 1)), by hydrothermal crystallization method. A low molecular weight adhesive resin which is the hydrophilic portion of the crystal film, is applied on the film, and the film is hardened by polymerization or cross-linking process, to form a thin film electrode. The top of the thin film electrode is covered by the adhesive resin. An INDEPENDENT CLAIM is also included for the manufacture of piezoelectric group crystal film element.

USE - For infrared rays and ultrasonic wave detectors, actuator, capacitor and piezoelectric buzzer.

ADVANTAGE - The crystal film element has excellent moisture resistance, insulation resistance and reliability. Dielectric loss of the film element is reduced.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PIEZOELECTRIC GROUP CRYSTAL FILM ELEMENT CAPACITOR APPLY ADHESIVE

RESIN CRYSTAL FILM HARDEN FILM POLYMERISE CROSS LINK
PROCESS COVER
TOP ELECTRODE ADHESIVE RESIN

DERWENT-CLASS: A85 L03 S03 U11 V01 V06

CPI-CODES: A11-B05; A11-C04B2; A12-E15; L03-B03;

EPI-CODES: S03-E08X; U11-A02; V01-B03A; V01-B03C5A; V06-B03; V06-E02;

V06-L01A; V06-M06D; V06-U; V06-U12;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; P0000 ; S9999 S1285*R ; M9999 M2073 ; L9999 L2506*R ; L9999 L2391 ; L9999 L2073

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; ND07 ; K9676*R ; K9416 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; Q9999 Q6644*R ; Q9999 Q7114*R ; K9552 K9483 ; Q9999 Q9392 Q7330 ; Q9999 Q7363 Q7330 ; Q9999 Q7874

Polymer Index [1.3]
018 ; A999 A453 A420
Polymer Index [1.4]
018 ; A999 A157*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-118548

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2002-329971

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-338835

(P2001-338835A)

(43) 公開日 平成13年12月7日 (2001. 12. 7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム* (参考)	
H 0 1 G 4/33		C 0 1 G 25/02		4 G 0 4 8
C 0 1 G 25/02		H 0 1 G 4/12	3 9 4	5 E 0 0 1
H 0 1 G 4/12	3 9 4		4 0 0	5 E 0 8 2
	4 0 0		1 0 2	5 F 0 3 8
			4/06	
H 0 1 L 27/04		H 0 1 L 27/04		C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-156623(P2000-156623)

(22) 出願日 平成12年5月26日 (2000. 5. 26)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 橋本 智仙

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内Fターム(参考) 4C048 AA03 AB02 AC01 AD02 AE06
AE07

5E001 AB06 AC09 AE03 AG01 AH01

AH03 AJ02 AJ04

5E082 AB01 BC19 BC35 EE02 EE05

EE11 EE23 EE37 FF05 FG03

FG26 FG60 HH47 HH48 PP03

5F038 AC05 AC15 AC18

(54) 【発明の名称】 P Z T系結晶膜素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐湿性、絶縁抵抗および誘電損失に優れ、コンデンサ、アクチュエータ等の電子部品に使用できるP Z T系結晶膜素子を提供する。

【解決手段】 基板上に水熱合成法により形成したP b (Z r_xT i_{1-x}) O₃ (ただし、0 ≤ x ≤ 1) からなるP Z T系結晶膜において、該P Z T系結晶膜の親水性部分を重合または架橋させた接着性樹脂で被覆後、該P Z T系結晶膜および／または接着性樹脂上に薄膜電極を形成し、さらに該薄膜電極上を重合または架橋させた接着性樹脂で被覆してなることを特徴とするP Z T系結晶膜素子、およびその製造方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に水熱合成法により形成した $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）からなるPZT系結晶膜において、該PZT系結晶膜の親水性部分を重合または架橋させた接着性樹脂で被覆後、該PZT系結晶膜および／または接着性樹脂上に薄膜電極を形成し、さらに該薄膜電極上を重合または架橋させた接着性樹脂で被覆してなることを特徴とするPZT系結晶膜素子。

【請求項2】 前記PZT系結晶膜および／または薄膜電極を被覆する接着性樹脂が撓水剤を含んでいることを特徴とする請求項1記載のPZT系結晶膜素子。

【請求項3】 基板上に水熱合成法により形成した $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）からなるPZT系結晶膜において、該PZT系結晶膜に低分子量の接着性樹脂を硬化剤と共に塗布した後に重合反応または架橋反応により硬化させた後、該PZT系結晶膜および／または硬化膜上に薄膜電極を形成し、次いで該薄膜電極上に低分子量の接着性樹脂を硬化剤と共に塗布した後に重合反応または架橋反応により硬化させることを特徴とするPZT系結晶膜素子の製造方法。

【請求項4】 前記PZT系結晶膜および／または薄膜電極を被覆する低分子量の接着性樹脂が硬化剤と共にさらに撓水剤を含むことを特徴とする請求項3記載のPZT系結晶膜素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンデンサをはじめとし、赤外線や超音波等の検出器、また、アクチュエーターや圧電ブザー等に使用することができる、水熱合成法によるPZT系結晶膜の耐湿性の増大、信頼性の向上、並びに絶縁性の増大と誘電損失の低減に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、通信機器、情報処理機器、AV、家電製品等の高性能化と小型化が進むのと並行して、それらの機器を構成する電子部品の小型化、軽量化が検討されており、薄膜化による性能向上が試みられている。

【0003】しかしながら、従来のセラミックス研磨法による薄膜化では、所望の密度や組成は得られるものの、目的とする厚み（3～20 μm ）に形成するためには歩留まりが悪く極度のコストアップとなるという課題があり、また、曲面状等の自由な形状に結晶膜を形成するには適していない。

【0004】また、スパッタリング法やCVD法等の真空プロセス、ゾルゲル法などを用いて薄膜化することもできるが、これらの方法の場合、高温での製膜あるいは製膜後の熱処理が必要であり、組成の制御が難しく、基板の種類が限られ、さらに膜厚を厚くする場合の量産性に乏しい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記課題を解決する手段として、水熱法によるPZT系結晶膜が開発された。水熱法によるPZT系結晶膜は、大きさや形状の制限が少なく、膜形成時点で分極しており、さらにチタン表面に優先的に結晶成長することを利用したバターニングが可能等の特性を有しており、電子材料として幅広い応用分野を有している。

【0006】しかし、通常の水熱合成法により得られる多孔質構造のPZT結晶膜は多孔質構造のPZT結晶膜（Jan. J. Appl. Phys. 32巻、4095～4098）の相対密度が60％程度であり、その静電容量、圧電定数などの電気特性が悪く、特に耐湿性の点で劣っていた。また、従来公知の水熱法で得られる膜は、PZT系結晶表面にOH基が形成されているため、耐湿性、絶縁抵抗および誘電損失等の特性の点で未だ十分でなく、その改善が種々検討されている。また、電極形成を施したPZT系結晶膜素子においても耐湿性が未だ十分でなく、その改善が種々検討されている。

【0007】本発明は、上記課題を解決し、さらに各種デバイスに応用可能な優れた特性を有するPZT系結晶膜素子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は基板上に水熱合成法により形成した $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）からなるPZT系結晶膜において、該PZT系結晶膜の親水性部分を重合または架橋させた接着性樹脂で被覆後、該PZT系結晶膜および／または接着性樹脂上に薄膜電極を形成し、さらに該薄膜電極上を重合または架橋させた接着性樹脂で被覆してなることを特徴とするPZT系結晶膜素子に関する。また、本発明は、基板上に水熱合成法により形成した $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）からなるPZT系結晶膜において、該PZT系結晶膜に低分子量の接着性樹脂を硬化剤と共に塗布した後に重合反応または架橋反応により硬化させた後、該PZT系結晶膜および／または硬化膜上に薄膜電極を形成し、次いで該薄膜電極上に低分子量の接着性樹脂を硬化剤と共に塗布した後に重合反応または架橋反応により硬化させることを特徴とするPZT系結晶膜素子の製造方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のPZT系結晶膜は以下のような方法により得られる。まず、0.1mol/l～8.0mol/lのアルカリ溶液中、鉛含有化合物が50mmol/l～500mmol/l、ジルコニウム含有原料化合物が10mmol/l～500mmol/l、チタン含有原料化合物が0mmol/l～500mmol/lとなるように調整し、所望によりストロンチウムおよび／またはバリウム含有原料化合物が0.01mmol/l～500mmol/lとなるように調整さ

れた混合溶液中に基板を設置固定し、80℃～200℃、好ましくは120℃～160℃で1分以上、好ましくは30分以上反応させ、基板上に初期結晶層を形成する第1工程、および、0.1mmol/l～8.0mmol/lのアルカリ溶液中、鉛含有原料化合物が50mmol/l～500mmol/l、ジルコニウム含有原料化合物が10mmol/l～500mmol/l、チタン含有原料化合物が10mmol/l～500mmol/l、およびニオブ含有原料化合物が0.01mmol/l～10mmol/lの条件で80℃～200℃、好ましくは10分以上反応させ、結晶成長層を形成する第2工程とから相対密度90%以上のPZT系結晶膜が製造される。

【0010】次に、水熱合成法により形成されたPZT系結晶膜に接着性樹脂を低分子量の接着性樹脂を硬化剤または架橋剤と共に塗布した後に重合反応または架橋反応をさせ硬化させる第3工程からPZT系結晶膜の親水性部分を接着性樹脂で被覆してなるPZT系結晶膜が製造される。本発明において、前記接着性樹脂に攪水剤を含ませることにより、さらに耐湿性を向上させることができる。なお、第3工程において、PZT結晶膜の大部分が接着性樹脂で被覆されるが、PZT結晶膜の一部露出するようになっていてもよい。

【0011】さらに、前記PZT系結晶膜および/または接着性樹脂上に薄膜電極を形成した後、該薄膜電極上に接着性樹脂を低分子量の接着性樹脂を硬化剤または架橋剤と共に塗布した後に重合反応または架橋反応をさせ硬化させる第4工程からPZT系結晶膜素子の親水性部分を接着性樹脂で被覆してなるPZT系結晶膜素子が製造される。本発明において、前記接着性樹脂に攪水剤を含ませることにより、さらに耐湿性を向上させることができる。

【0012】本発明によれば、初期結晶層形成時に鉛成分原料、ジルコニウム成分原料、微量のチタン成分原料化合物を存在させて第1工程の水熱処理を行った後、鉛成分原料、ジルコニウム成分原料、チタン成分原料およびニオブ成分原料化合物を存在させて第2工程の水熱処理を行い、次に、PZT系結晶膜に接着性樹脂を塗布し、PZT系結晶膜の親水性部分を接着性樹脂で被覆処理を行い、さらに前記PZT系結晶膜および/または接着性樹脂上に薄膜電極を形成した後、その上に接着性樹脂を塗布し、PZT系結晶膜素子の親水性部分を接着性樹脂で被覆処理することにより、耐湿性、絶縁抵抗および誘電損失に優れたPZT系結晶膜素子を製造することができる。

【0013】本発明において、ストロンチウムおよび/またはバリウム成分原料化合物を存在させて第1工程を行うことによりPZT系結晶膜の結晶化を促進させることができるので好ましい。その場合の初期PZT結晶層の組成は、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (ただ

し、式中、MはSrおよび/またはBaを示し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < x < 1$ である。)で表される。また、ストロンチウムおよび/またはバリウムを含有する $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ に比べて溶解度が著しく小さいので、Ti基板から溶出するごく微量のTiイオンとも反応してTi基板を完全に被覆させることができる。このため、基板に導電性のTiを用いても絶縁不良の問題を生じる確率を著しく低減することができる。

10 【0014】第2工程の成長反応時に、ニオブ成分原料化合物を含有させること無く水熱反応を行うと、生成するPZT結晶は立方体状になり、粒界に欠陥が形成されやすくなる。一方、第2工程の成長反応時に、鉛成分原料、ジルコニウム成分原料、チタン成分原料とともにニオブ成分原料化合物を存在させて水熱反応を行うと、生成するPZT系結晶は不定形となり、粒界部分の欠陥が減少するので好ましい。上記の方法で作製された本発明のPZT系結晶膜は、相対密度が90%以上の緻密な膜であり、圧電定数、誘電損失、誘電率、絶縁性などの電気特性に優れ、次の耐湿性処理により耐湿性が大幅に改善される。

20 【0015】本発明で使用するPZT系結晶膜への接着性樹脂は特に限定されないが、PZT系結晶膜に形成されたOH基との親和性が強く、親水性部分を優先的に被覆することができ、半田耐熱を考慮した耐熱性を有する物質が好ましい。例えば、エポキシ系、フェノール系、ポリイミド系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリビニルアセタール系、アクリル系、ポリオレフィン系などの接着性樹脂で極性を有する官能基を有するものが挙げられる。特に、ビスフェノール型エポキシ樹脂は高分子中にOH基を有し、PZT系結晶膜に形成されたOH基との親和性が強く、少ない塗布量で効果を発現することができる。なお、PZT系結晶膜に形成されたOH基との親和性の弱い樹脂を用いた場合、樹脂の塗布量が多くなり、静電容量、圧電定数などの電気的特性が低下するので、好ましくない。接着性樹脂は低分子量のものを単独、あるいは硬化剤または架橋剤と共に溶剤に溶解し、ディッピング、スピンコーティングなどによりPZT系結晶膜に塗布後、溶媒を乾燥した後、加熱処理を行い重合反応あるいは架橋反応により硬化させることが好ましい。高分子量の接着性樹脂を単独で用いた場合、接着性樹脂の水分透過性が高い、接着性樹脂とPZT系結晶膜との接着力が弱いなどの問題を生じる。

30 【0016】本発明で得られるPZT系結晶膜を素子化する場合に使用される電極としては、薄膜形成技術による成膜手法であれば特に限定されず、蒸着法によるアルミニウム、スパッタリング法による白金、チタン、ニッケル、銅、金等を用いる。

40 【0017】本発明で使用する薄膜電極への接着性樹脂は特に限定されないが、電極との親和性が強く被覆す

ることのできる物質が好ましい。例えば、エポキシ系、フェノール系、ポリイミド系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリビニルアセタール系、アクリル系、ポリオレフィン系などの接着性樹脂で極性を有する官能基を有するものが挙げられる。特に、ビスフェノール型エポキシ樹脂は高分子中にOH基を有し、電極上の表面酸化物との親和性が強く、少ない塗布量で効果を発現することができる。なお、電極上に形成される樹脂の塗布量が多い場合には、外部電極と素子とが絶縁され、静電容量、圧電定数などの電気的特性が測定できなくなるため、少なくとも電極の一部が露出するように塗布量を決定するのが好ましい。接着性樹脂は低分子量のものを単独、あるいは硬化剤または架橋剤と共に溶剤に溶解し、ディッピング、スピンコーティングなどにより薄膜電極に塗布後、溶媒を乾燥した後、加熱処理を行い重合反応あるいは架橋反応により硬化させることが好ましい。

【0018】本発明で使用される基板は特に限定されないが、結晶核形成時に基板と溶液中の金属イオンとの反応による初期結晶層と基板との密着性を大きくするためにPZT系結晶膜の構成元素を少なくとも一つ以上含有するような基板が好ましい。また、PZT系結晶膜を構成する元素でコーティングした基板を使用することもできる。

【0019】本発明において水熱反応で利用される鉛、ジルコニウム、チタン、ストロンチウム、バリウム、およびニオブの構成元素を有する原料化合物としては塩化物、オキシ塩化物、硝酸塩、水酸化物、酸化物等が好ましい。また、水熱反応において使用されるアルカリ化合物として、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物を挙げることができる。

【0020】本発明の製造方法の具体例を以下に詳述する。基板としてチタン基板あるいはチタンをコーティングしたものをを用い、前記基板上に水熱合成法によりPZT系結晶膜を形成した後、PZT系結晶膜に疎水性物質を塗布することにより、電気特性の改善されたPZT系結晶膜を作製し、薄膜電極を形成したPZT系結晶膜素子とした後、さらに疎水性物質を塗布することにより、電気特性の改善されたPZT系結晶膜素子を製造する。まず、0.1mol/l～8.0mol/lのKOH水溶液中、 $Pb(NO_3)_2$ が50mmol/l～500mmol/l、 $ZrOCl_2$ が10mmol/l～500mmol/l、 $TiCl_4$ が0mmol/l～500mmol/l、 $Sr(NO_3)_2$ および/または $Ba(OH)_2$ が0.01mmol/l～500mmol/lとなるように調整された混合溶液中に基板を設置固定し、80℃～200℃、好ましくは120℃～160℃で1分以上、好ましくは30分以上行い、基板上に初期PZT結晶層を形成する。このときの初期PZT結晶層の厚みは0.05μm～2.0μmとなっている。

【0021】次に、結晶を成長させるため、 $Pb(N$

$O_3)_2$ が50mmol/l～500mmol/l、 $ZrOCl_2$ が10mmol/l～500mmol/l、 $TiCl_4$ が0.02mmol/l～500mmol/l、 $NbOCl_3$ が0.01mmol/l～10mmol/lおよびKOHが0.1mol/l～8.0mol/lの混合溶液中に、前記の初期PZT結晶層が形成された基板を任意の場所に設定固定し、80℃～200℃、好ましくは120℃～160℃で1分以上、好ましくは、30分以上水熱処理を行う。これより基板上にPZT系結晶膜が形成される。水熱処理における加熱方法は油浴や電気炉等による。その後、一般的な洗浄を行う。例えば、純水中で超音波洗浄を行い、100℃～500℃で30分以上乾燥させる。洗浄には酢酸等の有機酸、硝酸、硫酸等の使用もできる。

【0022】水熱合成法により形成されたPZT系結晶膜に耐湿性処理を行うため、ディッピングにより、接着性樹脂を塗布した後、溶媒を乾燥除去し、さらに100℃～300℃で30分以上加熱して、重合反応あるいは架橋反応により硬化させる。なお、ディッピングに用いる接着性樹脂は、低分子量の接着性樹脂単独、あるいは硬化剤または架橋剤と共に樹脂濃度が0.2%～5%になるように溶剤に溶解したものをを用いる。接着性樹脂と共に攪水剤を用いる場合、その攪水剤濃度は全樹脂固形物に対し0.1～5%となるように溶剤に添加して用いることが好ましい。攪水剤を多量に添加しても差し支えないがコストアップとなる。

【0023】本発明で得られるPZT系結晶膜を素子化する場合に使用される電極としては、特に限定されないが、コストや量産性を考慮し、最適なものが選定される。例えば、無電解メッキ法によるニッケル、焼き付けタイプの銀等がある。その他、蒸着法によるアルミニウム、スパッタリング法による白金、チタン、ニッケル、金等も用いられる。

【0024】薄膜形成法により形成された電極に耐湿性処理を行うため、ディッピングにより、接着性樹脂を塗布した後、溶媒を乾燥除去し、さらに100℃～300℃で30分以上加熱して重合反応あるいは架橋反応により硬化させる。なお、ディッピングに用いる接着性樹脂は、低分子量の接着性樹脂単独または硬化剤または架橋剤と共に樹脂濃度が0.2%～5%になるように溶剤に溶解したものをを用いる。接着性樹脂を塗布する場合には、電極全体が樹脂によって被覆されず、電極の一部が露出するように被覆するのがよい。接着性樹脂と共に攪水剤を用いる場合、その攪水剤濃度は全樹脂固形物に対し0.1～5%となるように溶剤に添加して用いることが好ましい。

【0025】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0026】実施例1

第1工程の反応原料投入量を $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液190mmol/l、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液10mmol/l、 ZrOCl_2 水溶液50mmol/l、 TiCl_4 水溶液50mmol/l、および KOH 水溶液2.2mol/lとし、該混合溶液中にチタン基板を設置固定して通常の攪拌操作の下、150℃で1時間の水熱処理を行った。この第1工程で生成した初期PZT結晶膜は組成が $(\text{Pb}_{1-a}\text{Sr}_a)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ （ただし、 $0 < a < 1$ 、 $0 < x < 1$ である。）のペロブスカイト相からなる膜厚0.3μmの均一な結晶膜であった。

【0027】このようにして得られた第1工程の初期PZT結晶相に結晶成長のために第2工程の反応原料投入量を $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液330mmol/l、 ZrOCl_2 水溶液150mmol/l、 TiCl_4 水溶液150mmol/l、 NbOCl_3 水溶液2mmol/l、および KOH 水溶液3.06mol/lとし、該混合溶液中に初期PZT結晶相を形成したチタン基板を設置固定して通常の攪拌操作の下、130℃で4時間の水熱処理を行い、膜厚が13μmの $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ （ただし、 $0 < x < 1$ である。）の膜とした。その後、純水中で超音波洗浄を3分間×2回を行い、300℃で1時間乾燥を行った。得られたPZT系結晶膜を固形分1.0%濃度のビスフェノール型エポキシ樹脂（分子量：350）・撈水剤（反応性シリコン：FM-3321、チッソ株式会社）・フェノールノボラック硬化剤の混合溶液に10分間浸せきし、引き上げた後、80℃で4時間乾燥し、さらに200℃で1時間加熱し重合硬化させた。

【0028】得られたPZT系結晶膜にスパッタリング法により、金電極を付与し、さらに、得られたPZT系結晶膜を固形分1.0%濃度のビスフェノール型エポキシ樹脂（分子量：350）・撈水剤（反応性シリコン：FM-3321、チッソ株式会社）・フェノールノボラック硬化剤の混合溶液に10分間浸せきし、引き上げた後、80℃で4時間乾燥し、さらに200℃で1時間加熱し重合硬化させた。バイモルフ素子の構成で、分極処理を施すことなく電圧を印加したところ変位を示し、分極方向が揃っていることが電気的に確認された。この膜の比誘電率は約900で、誘電損失は約0.01、電極面積を11×13mmでPZT系結晶膜一層の絶縁抵抗は7.8×10⁹Ω、接触角は97.9度（接触角計：協和界面科学株式会社製CA-X型）であった。さらに、40℃、95%相対湿度、電圧負荷3.3Vの条件で1000時間の耐湿負荷試験を行った。試験後の膜の比誘電率は約900で、誘電損失は約0.02、電極面積を11×13mmでPZT系結晶膜一層の絶縁抵抗は7.6×10⁹Ωであった。

【0029】実施例2

実施例1と同様な方法により得られたPZT系結晶膜を固形分1.0%濃度のビスフェノール型エポキシ樹脂

（分子量：350）・撈水剤（反応性シリコン：FM-0521、チッソ株式会社）・フェノールノボラック硬化剤の混合溶液に10分間浸せきし、引き上げた後、80℃で4時間乾燥し、さらに200℃で1時間加熱し重合硬化させた。

【0030】得られたPZT系結晶膜にスパッタリング法により、金電極を付与し、さらに、固形分1.0%濃度のビスフェノール型エポキシ樹脂（分子量：350）・撈水剤（反応性シリコン：FM-3321、チッソ株式会社）・フェノールノボラック硬化剤の混合溶液に10分間浸せきし、引き上げた後、80℃で4時間乾燥し、さらに200℃で1時間加熱し重合硬化させた。バイモルフ素子の構成で、分極処理を施すことなく電圧を印加したところ変位を示し、分極方向が揃っていることが電気的に確認された。この膜の比誘電率は約850で、誘電損失は約0.01、電極面積が11×13mmでPZT系結晶膜一層の絶縁抵抗は1.49×10¹⁰Ω、接触角は108.7度であった。さらに、40℃、95%相対湿度、電圧負荷3.3Vの条件で1000時間の耐湿負荷試験を行った。試験後の膜の比誘電率は約850で、誘電損失は約0.015、電極面積を11×13mmでPZT系結晶膜一層の絶縁抵抗は1.35×10¹⁰Ωであった。

【0031】実施例3

実施例1と同様な方法により得られたPZT系結晶膜を固形分1.0%濃度のビスフェノール型エポキシ樹脂（分子量：350）・撈水剤（反応性シリコン：FM-3321、チッソ株式会社）・フェノールノボラック硬化剤の混合溶液に10分間浸せきし、引き上げた後、80℃で4時間乾燥し、さらに200℃で1時間加熱し重合硬化させた。

【0032】得られたPZT系結晶膜にスパッタリング法により、金電極を付与し、さらに、固形分0.5%濃度のビスフェノール型エポキシ樹脂（分子量：350）とフェノールノボラック型硬化剤の混合溶液に10分間浸せきし、引き上げた後、80℃で4時間乾燥し、さらに200℃で1時間加熱し重合硬化させた。バイモルフ素子の構成で、分極処理を施すことなく電圧を印加したところ変位を示し、分極方向が揃っていることが電気的に確認された。この膜の比誘電率は約850で、誘電損失は約0.01、電極面積が11×13mmでPZT系結晶膜一層の絶縁抵抗は4.4×10⁹Ω、接触角は78.6度であった。さらに、40℃、95%相対湿度、電圧負荷3.3Vの条件で1000時間の耐湿負荷試験を行った。試験後の膜の比誘電率は約850で、誘電損失は約0.015、電極面積を11×13mmでPZT系結晶膜一層の絶縁抵抗は4.2×10⁹Ωであった。

【0033】実施例4

実施例1と同様な方法により得られたPZT系結晶膜を固形分1.0%濃度のビスフェノール型エポキシ樹脂

(分子量：350)・攪水剤(反応性シリコン：FM-0521、チッソ株式会社)・フェノールノボラック型硬化剤の混合溶媒に10分間浸せし、引き上げた後、80℃で4時間乾燥し、さらに200℃で1時間加熱し重合硬化させた。

【0034】得られたPZT系結晶膜にスパッタリング法により、銅電極を付与し、さらに、固形分0.5%濃度の非結晶性パーフルオロ樹脂(サイトップ:CTレー809M、旭硝子株式会社)に10分間浸せし、引き上げた後、80℃で1時間加熱し重合硬化させた。バイモルフ素子の構成で、分極処理を施すことなく電圧を印加したところ変位を示し、分極方向が揃っていることが電気的に確認された。この膜の比誘電率は約850で、誘電損失は約0.008、電極面積が $11 \times 13 \text{ mm}^2$ でPZT系結晶膜一層の絶縁抵抗は $5.9 \times 10^9 \Omega$ 、接触角は113度であった。さらに、40℃、95%相対湿度、電圧負荷3.3Vの条件で1000時間の耐湿負荷試験を行った。試験後の膜の比誘電率は約850で、誘電損失は約0.010、電極面積を $11 \times 13 \text{ mm}^2$ でPZT系結晶膜一層の絶縁抵抗は $5.8 \times 10^9 \Omega$ であった。

【0035】比較例1

実施例1と同様な第1工程および第2工程により得られたPZT系結晶膜の接触角を測定したところ、接触角は58.6度であった。次いで、このPZT系結晶膜にスパッタリング法により、金電極を付与し、バイモルフ素子の構成で、分極処理を施すことなく電圧を印加したところ変位を示し、分極方向が揃っていることが電気的に確認された。この膜の比誘電率は約930で、誘電損失は約0.04、電極面積を $11 \times 13 \text{ mm}$ でPZT系結晶膜一層の絶縁抵抗は $3.0 \times 10^8 \Omega$ (厚さ $13 \mu\text{m}$)

とすると $3.3 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$)であった。さらに、 40°C 、95%相対湿度、電圧負荷 3.3 V の条件で1000時間の耐湿負荷試験を行った。試験後の膜の比誘電率は約750で、誘電損失は約0.3、電極面積を $11 \times 13\text{ mm}^2$ でPZT系結晶膜一層の絶縁抵抗は $1.0 \times 10^8 \Omega$ であった。

【0036】比較例2

実施例１と同様な第１工程および第２工程により得られたＰＺＴ系結晶膜を０．５％濃度のポリイミド・エポキシ変性樹脂（分子量：５０００）溶媒に１０分間浸せきし、引き上げた後、８０℃で４時間乾燥し、さらに１８０℃で１時間加熱し固化させた。

【0037】得られたPZT系結晶膜の接触角を測定したところ、接触角は70.3度であった。次いで、このPZT系結晶膜にスパッタリング法により、金電極を付与し、バイモルフ素子の構成で、分極処理を施すことなく電圧を印加したところ変位を示し、分極方向が揃っていることが電氣的に確認された。この膜の比誘電率は約800で、誘電損失は約0.03、電極面積を $11 \times 13 \text{ mm}$ でPZT系結晶膜一層の絶縁抵抗は $4.0 \times 10^9 \Omega$ であった。さらに、40℃、95%相対湿度、電圧負荷3.3Vの条件で1000時間の耐湿負荷試験を行った。試験後の膜の比誘電率は約750で、誘電損失は約0.1、電極面積を $11 \times 13 \text{ mm}$ でPZT系結晶膜一層の絶縁抵抗は $3.0 \times 10^9 \Omega$ であった。

【0038】

【発明の効果】以上のように疎水性物質でPZT結晶膜表面および電極表面に処理を施した本発明によるPZT系結晶膜素子は、耐湿性、絶縁抵抗および誘電損失に優れ、コンデンサ、アクチュエーター等の電子部品に使用可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
H O 1 L 21/822
41/24

識別記号

F I
H O I L 41/22

テーマコート' (参考)